

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-253587

(43)Date of publication of application : 01.10.1996

(51)Int.Cl.

C08G 75/02
C08K 3/00
C08K 5/54
C08L 81/02

(21)Application number : 07-084500

(71)Applicant : TONEN CHEM CORP

(22)Date of filing : 17.03.1995

(72)Inventor : TSUDA TAKASHI
KOMIYAMA OSAMU**(54) REACTIVE POLYARYLENE SULFIDE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To prepare a polyarylene sulfide which is highly reactive with epoxy silane coupling agents and the addition of which in a small amount increases mechanical strength by making an alkaline metal sulfide react with a dihaloaromatic compound in a specific solvent.

CONSTITUTION: This polyarylene sulfide contains 0.7 or less wt% of a methylenechloride extract, has a melt viscosity V6 of 20-15000 P and 15 μ mol/g or more of SH group (X: an alkaline metal or H). The polyarylene sulfide is prepared by making an alkaline metal sulfide react with a dihaloaromatic compound in an organic amide solvent, while a part of the gas phase in the reaction vessel is condensed by cooling and refluxed to the liquid phase during the reaction. Preferably, the polyarylene sulfide thus obtained is washed first by an organic solvent and then by water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-253587

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 75/02	NTX		C 0 8 G 75/02	NTX
C 0 8 K 3/00			C 0 8 K 3/00	
			5/54	
C 0 8 L 81/02	LRG		C 0 8 L 81/02	LRG

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-84500

(22) 出願日 平成7年(1995)3月17日

(71) 出願人 000221627

東燃化学株式会社

東京都中央区築地4丁目1番1号

(72) 発明者 津田 孝

千葉県市原市有秋台西2-6-1-402

(72) 発明者 小味山 治

千葉県市原市有秋台西2-6-1-101

(74) 代理人 弁理士 松井 光夫

(54) 【発明の名称】 反応性に富むポリアリーレンスルフィド

(57) 【要約】

【目的】 高価な重合助剤を必要とせず、従って安価であり、かつエポキシ系シランカップリング剤との反応性に富み、従って該剤の少量の添加で衝撃強度等の機械的強度の十分な向上を達成し得る、新規なPASを提供する。

【構成】 塩化メチレンによる抽出量が0.7重量%以下であり、熔融粘度 V_0 が20~15000ポイズであり、かつ-SX基(Xはアルカリ金属又は水素原子である)が $15\mu\text{mol/g}$ 以上であるポリアリーレンスルフィド。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化メチレンによる抽出量が0.7重量%以下であり、熔融粘度 V_0 が20~15000ポイズであり、かつ-SX基(Xはアルカリ金属又は水素原子である)が $15\mu\text{mol/g}$ 以上であるポリアリーレンスルフィド。

【請求項2】 有機アミド系溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させ、かつ反応中、反応物の気相部分を冷却することにより反応物内の気相の一部を凝縮させ、これを液相に還流せしめることにより製造したポリアリーレンスルフィド(イ)を、有機溶媒、次いで水で洗浄することを特徴とする請求項1記載のポリアリーレンスルフィドの製造法。

【請求項3】 有機溶媒での洗浄を、ポリアリーレンスルフィド(イ)の製造工程で生成したスラリーを濾過した後、得られた濾過ケーキを有機溶媒に分散させることにより行う請求項2記載の製造法。

【請求項4】 水洗浄を、有機溶媒で洗浄した後に得られた濾過ケーキを、水に分散させることにより行う請求項2又は3記載の製造法。

【請求項5】 有機溶媒が、有機アミド系溶媒である請求項2~4のいずれか一つに記載の製造法。

【請求項6】 (A) 請求項1記載のポリアリーレンスルフィド 100重量部、(B) エポキシ系シランカップリング剤 0.01~5.0重量部及び(C) 無機充填剤 0~400重量部を含むポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エポキシ系シランカップリング剤との反応性に富むポリアリーレンスルフィド及びそれを含む樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来のポリアリーレンスルフィド(以下では、PASと略することがある)の製造法として、特公昭45-3368号公報には、有機アミド系溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させてPASを製造する方法が記載されている。しかし、該方法では高分子量のPASを製造することができなかった。

【0003】 従って、上記のような低分子量PASを熱酸化処理して架橋し、高分子量PASを製造することが行われていた。しかし、このような架橋PASは、衝撃強度等の機械的強度に劣り、更には、成形加工性にも劣るという欠点を有していた。そこで、耐衝撃性等の機械的強度を改善するために、これまでにいくつかの方法が提案されている。

【0004】 特公昭52-12240号公報には、高分子量のPASを製造するために酢酸ナトリウム、酢酸リチウム等のカルボン酸金属塩を共存させて重合を実施す

る方法が記載されている。しかし、上記化合物は高価であり、かつ該化合物を無公害に製品から分離、回収、処理を行うには、多大な付帯設備と技術と費用が必要であり、この面からも著しく不利であった。また、エポキシ系シランカップリング剤との反応性が十分ではなく、エポキシ系シランカップリング剤の添加による衝撃強度等の機械的強度の向上を十分に行うことはできなかった。

【0005】 特公平6-39113号公報には、PAS、エポキシアルコキシシラン等のシラン化合物及び無機充填剤を配合した樹脂組成物が開示されている。しかしながら、PASとシラン化合物との反応性は十分ではなく、衝撃強度等の機械的強度向上効果も十分とは言えなかった。

【0006】 特開平6-256517号公報には、所定のメルトフローレートを持ち、かつ γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1.0%添加時において、所定の熔融粘度の上昇度を有するPASが開示されている。しかし、該PASの製造に際しては、アルカリ金属水酸化物を添加することが必要である。従って、PASの製造コストが増大して、工業化を図るためには大変不利である。また、上記化合物を無公害に製品から分離、回収処理を行うには、多大な付帯設備と技術と費用が必要であり、この面からも著しく不利である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような高価な重合助剤を必要とせず、従って安価であり、かつエポキシ系シランカップリング剤との反応性に富み、従って該剤の少量の添加で衝撃強度等の機械的強度の十分な向上を達成し得る、新規なPASを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、塩化メチレンによる抽出量が0.7重量%以下であり、熔融粘度 V_0 が20~15000ポイズであり、かつ-SX基(Xはアルカリ金属又は水素原子である)が $15\mu\text{mol/g}$ 以上であるポリアリーレンスルフィドである。本発明のPASは、-SX基が多い。従って、多くのエポキシ系シランカップリング剤と反応する。また、本発明のPASは塩化メチレンによる抽出量が少ない。従って、比較的小さいオリゴマーは殆ど存在せず、エポキシ系シランカップリング剤が無駄に消費されることがない。以上のことから、本発明のPASは、エポキシ系シランカップリング剤との反応性に富むと共に、該剤の少量の添加で高い機械的強度を得ることができるのである。

【0009】 本発明のPASは、塩化メチレンによる抽出量が0.7重量%以下、好ましくは0.6重量%以下、特に好ましくは0.5重量%以下である。上記範囲においては、PAS中に比較的小さいオリゴマーが存在しないため好ましい。該抽出量が上記上限を超え

ては、エポキシ系シランカップリング剤による耐衝撃性等の機械的強度の改善効果が低くなり好ましくない。ここで、塩化メチレンによる抽出量は、以下のように求めた値である。PAS粉末4gを塩化メチレン80gに加え、4時間ソクスレー抽出を実施した後、室温まで冷却し、抽出後の塩化メチレン溶液を秤量ビンに移す。更に、上記の抽出に使用した容器を塩化メチレン合計60gを用いて、3回に分けて洗浄し、該洗浄液を回収後、上記秤量ビン中にまとめる。次に、約80℃に加熱して、該秤量ビン中の塩化メチレンを蒸発させて除去し、残渣を秤量することにより求める。

【0010】本発明のPASは、-SX基(Xはアルカリ金属又は水素原子である)が $15\mu\text{mol/g}$ 以上、好ましくは $18\sim 35\mu\text{mol/g}$ 、特に好ましくは $20\sim 30\text{mol/g}$ である。該基が上記下限未満では、PASとエポキシ系シランカップリング剤との反応性が低下する。ここで、-SX基の定量は下記の通りに実施した。PAS粉末を予め120℃で4時間乾燥した後、該PAS粉末20gをN-メチル-2-ピロリドン150gに加えて、粉末凝集塊がなくなるように室温で30分間激しく攪拌混合する。次に、該スラリーを濾過した後、毎回約80℃の温水1リットルを用いて7回洗浄を繰り返す。得られた濾過ケーキを純水200g中に再度スラリー化し、次いで、1Nの塩酸を加えて該スラリーのpHを4.5に調整する。次に、25℃で30分間攪拌し、濾過した後、毎回約80℃の温水1リットルを用いて6回洗浄を繰り返す。得られた濾過ケーキを純水200g中に再度スラリー化し、次いで、1Nの水酸化ナトリウムにより滴定し、定量する。

【0011】更に、本発明のPASは、熔融粘度 V_r が $20\sim 15000$ ポイズ、好ましくは $100\sim 1000$ ポイズ、特に好ましくは $400\sim 5000$ ポイズである。上記下限未満では、機械的強度等PAS本来の特性が得られず、またエポキシ系シランカップリング剤との反応性も十分ではなく、本発明の目的である機械的強度の向上を達成することができない。上記上限を越えては、成形加工性が低下するため好ましくない。ここで、熔融粘度 V_r は、フローテスターを用いて、300℃、荷重 20kgf/cm^2 、 $L/D=10/1$ で6分間保持した後に測定した値である。

【0012】本発明において、上記PASは、有機アミド系溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させ、かつ反応中、反応缶の気相部分を冷却することにより反応缶内の気相の一部を凝縮させ、これを液相に還流せしめることにより製造したポリアリーレンスルフィド(イ)を、有機溶媒、次いで水で洗浄して得ることができる。

【0013】ここで、上記のPAS(イ)は、特開平5-222196号公報に記載の方法により製造することができる。

【0014】この重合方法において、還流される液体は、水とアミド系溶媒の蒸気圧差の故に、液相バルクに比較して水含有率が高い。この水含有率の高い還流液は、反応溶液上部に水含有率の高い層を形成する。その結果、残存のアルカリ金属硫化物(例えばNa₂S)、ハロゲン化アルカリ金属(例えばNaCl)、オリゴマー等が、その層に多く含有されるようになる。従来法においては230℃以上の高温下で、生成したPASとNa₂S等の原料及び副生成物とが均一に混じりあった状態では、高分子量のPASが得られないばかりでなく、せっかく生成したPASの解重合も生じ、チオフェノールの副生成が認められる。しかし、本発明では、反応缶の気相部分を積極的に冷却して、水分に富む還流液を多量に液相上部に戻してやることによって上記の不都合な現象が回避でき、反応を阻害するような因子を真に効率良く除外でき、高分子量PASを得ることができるものと思われる。但し、本発明は上記現象による効果のみにより限定されるものではなく、気相部分を冷却することによって生じる種々の影響によって、高分子量のPASが得られるのである。

【0015】この重合方法においては、従来法のように反応途中で水を添加することを要しない。しかし、水を添加することを全く排除するものではない。但し、水を添加する操作を行えば、本発明の利点のいくつかは失われる。従って、好ましくは、重合反応系内の全水分量は反応の間中一定である。

【0016】反応缶の気相部分の冷却は、外部冷却でも内部冷却でも可能であり、自体公知の冷却手段により行える。たとえば、反応缶内の上部に設置した内部コイルに冷媒体を流す方法、反応缶外部の上部に巻きつけた外部コイルまたはジャケットに冷媒体を流す方法、反応缶上部に設置したリフラックスコンデンサーを用いる方法、反応缶外部の上部に水をかける又は気体(空気、窒素等)を吹き付ける等の方法が考えられるが、結果的に缶内の還流量を増大させる効果があるものならば、いずれの方法を用いても良い。外気温度が比較的低いなら(たとえば常温)、反応缶上部に従来備えられている保温材を取外すことによって、適切な冷却を行うことも可能である。外部冷却の場合、反応缶壁面で凝縮した水/アミド系溶媒混合物は反応缶壁を伝わって液相中に入る。従って、該水分に富む混合物は、液相上部に溜り、その水分量を比較的高く保つ。内部冷却の場合には、冷却面で凝縮した混合物が同様に冷却装置表面又は反応缶壁を伝わって液相中に入る。

【0017】一方、液相バルクの温度は、所定の一定温度に保たれ、あるいは所定の温度プロファイルに従ってコントロールされる。一定温度とする場合、230~275℃の温度で0.1~20時間反応を行うことが好ましい。より好ましくは、240~265℃の温度で1~6時間である。より高い分子量のPASを得るには、2段階以上の

反応温度プロフィールを用いることが好ましい。この2段階操作を行う場合、第1段階は195~240℃の温度で行うことが好ましい。温度が低いと反応速度が小さすぎ、実用的ではない。240℃より高いと反応速度が速すぎて、十分に高分子量なPASが得られないのみならず、副反応速度が著しく増大する。第1段階の終了は、重合反応系内ジハロ芳香族化合物残存率が1モル%~40モル%、且つ分子量が3,000~20,000の範囲内の時点で10行うことが好ましい。より好ましくは、重合反応系内ジハロ芳香族化合物残存率が2モル%~15モル%、且つ分子量が5,000~15,000の範囲である。残存率が40モル%を越えると、第2段階の反応で解重合など副反応が生じやすく、一方、1モル%未満では、最終的に高分子量PASを得難い。その後昇温して、最終段階の反応は、反応温度240~270℃の範囲で、1時間~10時間行うことが好ましい。温度が低いと十分に高分子量化したPASを得ることができず、また270℃より高い温度では解重合等の副反応が生じやすくなり、安定的に高分子量物を得難くなる。

【0018】実際の操作としては、先ず不活性ガス雰囲気下で、アミド系溶媒中のアルカリ金属硫化物中の水分量が所定の量となるよう、必要に応じて脱水または水添加する。水分量は、好ましくは、アルカリ金属硫化物1モル当たり0.5~2.5モル、特に0.8~1.2モルとする。2.5モルを超えては、反応速度が小さくなり、しかも反応終了後の濾液中にフェノール等の副生成物量が増大し、重合度も上がらない。0.5モル未満では、反応速度が速すぎ、十分な高分子量の物を得ることができないと共に、副反応等の好ましくない反応が生ずる。

【0019】反応時の気相部分の冷却は、一定温度での1段反応の場合では、反応開始時から行うことが望ましいが、少なくとも250℃以下の昇温途中から行わなければならない。多段階反応では、第1段階の反応から冷却を行うことが望ましいが、遅くとも第1段階反応の終了後の昇温途中から行うことが好ましい。冷却効果の度合いは、通常反応缶内圧力が最も適した指標である。圧力の絶対値については、反応缶の特性、攪拌状態、系内水分量、ジハロ芳香族化合物とアルカリ金属硫化物とのモル比等によって異なる。しかし、同一反応条件下で冷却しない場合に比べて、反応缶圧力が低下すれば、還流量が増加して、反応溶液気液界面における温度が低下していることを意味しており、その相対的な低下の度合いが水分含有量の多い層と、そうでない層との分離の度合いを示していると考えられる。そこで、冷却は反応缶内圧が、冷却をしない場合と比較して低くなる程度に行うのが好ましい。冷却の程度は、都度の使用する装置、運転条件などに応じて、当業者が適宜設定できる。

【0020】ここで使用する有機アミド系溶媒は、PAS重合のために知られており、たとえばN-メチルピロ

リドン(NMP)、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルカプロラクタム等、及びこれらの混合物を使用でき、NMPが好ましい。これらは全て、水よりも低い蒸気圧を持つ。

【0021】アルカリ金属硫化物も公知であり、たとえば、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム及びこれらの混合物である。これらの水和物及び水溶液であっても良い。又、これらにそれぞれ対応する水硫化物及び水和物を、それぞれに対応する水酸化物で中和して用いることができる。安価な硫化ナトリウムが好ましい。

【0022】ジハロ芳香族化合物は、たとえば特公昭45-3368号公報記載のものから選ぶことができるが、好ましくはp-ジクロロベンゼンである。又、少量(20モル%以下)のジフェニルエーテル、ジフェニルスルホン又はビフェニルのパラ、メタ又はオルトジハロ物を1種類以上用いて共重合体を得ることができる。例えば、m-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p,p'-ジクロロジフェニルエーテル、m,p'-ジクロロジフェニルエーテル、m,m'-ジクロロジフェニルエーテル、p,p'-ジクロロジフェニルスルホン、m,p'-ジクロロジフェニルスルホン、m,m'-ジクロロジフェニルスルホン、p,p'-ジクロロビフェニル、m,p'-ジクロロビフェニル、m,m'-ジクロロビフェニルである。

【0023】PASの分子量をより大きくするために、例えば1,3,5-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン等のポリハロ化合物を、パラ及びメタジハロ芳香族化合物の合計量に対して好ましくは5モル%以下の濃度で使用することもできる。

【0024】また、他の少量添加物として、末端停止剤、修飾剤としてのモノハロ化物を併用することもできる。

【0025】次に、有機溶媒でのPASの洗浄は、好ましくは以下の方法で行われる。即ち、上記工程で生成したPAS(イ)のスラリーを濾過した後、得られた濾過ケーキを有機溶媒に分散させる方法である。該洗浄により、PAS(イ)中に存在する比較的低分子量のオリゴマー成分を良好に除去し得るため好ましい。

【0026】洗浄の一態様において、まず上記工程で生成したPAS(イ)のスラリーを濾過してPASケーキを得る。次いで、該PASケーキを、重量で好ましくは0.5~10倍の有機溶媒中に投入して、好ましくは常温~180℃で、好ましくは10分間~10時間攪拌混合した後、濾過する。該攪拌混合及び濾過操作を好ましくは1~10回繰り返す。該洗浄に使用する有機溶媒としては、上記PAS(イ)の製造工程の説明中に記載した有機アミド系溶媒、あるいはキシレン等が挙げられる。好ましくは有機アミド系溶媒が用いられる。該有機アミド系溶媒はPAS(イ)の製造工程で使

と同一であっても、異なっても良い。該有機アミド系溶媒として、特に好ましくはN-メチルピロリドンが使用される。

【0027】引続く水洗浄は、公知の方法に従って行うことができる。しかし、好ましくは上記の有機溶媒で洗浄した後に得られた濾過ケーキを、水に分散させることにより行われる。例えば、上記の濾過ケーキを、重量で好ましくは1~5倍の水中に投入して、好ましくは常温~90℃で、好ましくは5分間~10時間攪拌混合した後、濾過する。該攪拌混合及び濾過操作を好ましくは2~10回繰り返すことにより、PASに付着した溶媒及び副生塩の除去を行って水洗浄を終了する。上記のようにして水洗浄を行うことにより、フィルターケーキに水を注ぐ洗浄方法に比べて少ない水量で効率的な洗浄が可能となる。また、本発明者は、従来から行われている乾燥による溶媒除去が、PASとエポキシ系シランカップリング剤との反応性を低下させていたことを見出した。しかし、本発明のように水洗浄による溶媒除去を用いれば、PASとエポキシ系シランカップリング剤との高い反応性を維持し得るのである。

【0028】本発明においては、上記のようにして得られたPASに、更に酸処理を施すこともできる。該酸処理は、100℃以下の温度、好ましくは40~80℃の温度で実施される。該温度が上記上限を超えると、酸処理後のPAS分子量が低下するため好ましくない。また、40℃未満では、残存している無機塩が析出してスラリーの流動性を低下させ、連続処理のプロセスを阻害するため好ましくない。該酸処理に使用する酸溶液の濃度は、好ましくは0.01~5.0重量%である。また、該酸溶液のpHは、酸処理後において、好ましくは4.0~5.0である。上記の濃度及びpHを採用することにより、被処理物であるPAS中の-SY（Yはアルカリ金属を示す）末端の大部分を-SH末端に転化することができると共に、プラント設備等の腐食を防止し得るため好ましい。該酸処理に要する時間は、上記酸処理温度及び酸溶液の濃度に依存するが、好ましくは5分間以上、特に好ましくは10分間以上である。上記未満では、PAS中の-SY末端を-SH末端に十分に転化できず好ましくない。上記酸処理には、例えば酢酸、ギ酸、シュウ酸、フタル酸、塩酸、リン酸、硫酸、亜硫酸、硝酸、ホウ酸、炭酸等が使用され、酢酸が特に好ましい。該処理を施すことにより、PAS中の不純物であるアルカリ金属、例えばナトリウムを低減できる。従って、製品使用中のアルカリ金属、例えばナトリウム溶出及び電気絶縁性の劣化を抑制することができる。

【0029】また、本発明は、(A)上記本発明のPAS 100重量部、(B)エポキシ系シランカップリング剤 0.01~5.0重量部及び(C)無機充填剤 0~400重量部を含むPAS樹脂組成物である。

【0030】成分(B)エポキシ系シランカップリング 50

剤の配合量は、成分(A)PAS 100重量部に対して、その下限が0.01重量部、好ましくは0.05重量部、特に好ましくは0.1重量部であり、上限が5.0重量部、好ましくは3.0重量部、特に好ましくは2.0重量部である。成分(B)が上記下限未満では衝撃強度、引張強度等の機械的強度が低く、上記上限を超えては増粘による成形加工性の低下、機械的強度の低下、成形品の外観不良やコストアップの原因となり好ましくない。

10 【0031】成分(C)無機充填剤の配合量は、成分(A)PAS 100重量部に対して、上限が400重量部、好ましくは200重量部、特に好ましくは100重量部である。成分(C)が上記上限を超えては成形性が悪化し好ましくない。

【0032】本発明における成分(B)エポキシ系シランカップリング剤としては、好ましくはγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0033】成分(C)無機充填剤は、慣用のものを使用することができる。例えば、シリカ、アルミナ、タルク、マイカ、カオリン、クレイ、シリカアルミナ、酸化チタン、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、リン酸マグネシウム、窒化ケイ素、ガラス、ハイドロタルサイト、酸化ジルコニウム等の粒状、粉末状あるいは鱗片状のもの、又はガラス繊維、チタン酸カリウム繊維、炭素繊維、マイカセラミック繊維、金属繊維等の繊維状のものを挙げることができる。これらの無機充填材は、夫々単独で、あるいは二種以上組合せて用いることができる。

【0034】更に、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、離型剤、着色剤等の添加剤を配合することもできる。

【0035】以上のような各成分を混合する方法は、特に限定されるものではない。一般に広く使用されている方法、例えば各成分をヘンシェルミキサー等の混合機で混合する等の方法を用いることができる。

【0036】本発明の樹脂組成物は通常押出機で溶融混練してペレット化した後、例えば射出成形あるいは圧縮成形して所望の形状に成形される。

【0037】本発明のPAS樹脂組成物は、衝撃強度、引張強度等の機械的強度に優れ、電気・電子部品、自動車部品等として有用である。

【0038】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0039】

【実施例】実施例中の各特性値は下記の如く測定した。
 <エポキシ系シランカップリング剤との反応性>反応性は増粘率 α により比較した。増粘率 α は次式のように定義する。

【0040】

【数1】 $\alpha(\%) = \{(V_2 - V_1) / V_1\} \times 100$

ここで、 V_1 は、エポキシ系シランカップリング剤との反応前のPPSの溶解粘度 V_1 を示し、 V_2 は、エポキシ系シランカップリング剤との反応後のPPSの溶解粘度 V_2 を示す。該溶解粘度 V_1 は、いずれも島津製作所製フローテスターCFT-500Cを用いて300℃、荷重20kgf/cm²、L/D=10/1で6分間保持した後に測定した粘度(ボイズ)である。反応後のPPSの溶解粘度 V_2 は、表1に示す量(重量部)のPPSとエポキシ系シランカップリング剤とをブレンドした後、上記フローテスター中に装入して測定した。ここで、エポキシ系シランカップリング剤としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(A187、商標、日本ユニカー株式会社製)を使用した。但し、表1中、*1については、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン(A186、商標、日本ユニカー株式会社製)を使用した。

<耐衝撃性>ASTM D256に準拠して、アイゾット衝撃強度を測定し評価した。

<引張強度及び引張破断伸度>ASTM D638に準拠して測定した。

【0041】

【実施例1】150リットルオートクレーブに、フレーク状硫化ソーダ(61.0重量%Na₂S)19.28kgとNMP45.0kgを仕込んだ。窒素気流下攪拌しながら204℃まで昇温して、水4.157kgを留出させた(残存する水分量は硫化ソーダ1モル当り1.21モル)。その後、オートクレーブを密閉して180℃まで冷却し、パラジクロロベンゼン(以下ではp-DCBと略することがある)22.05kgとNMP18.0kgを仕込んだ。液温150℃で窒素ガスを用いて1kg/cm²Gに加圧して昇温を開始した。液温215℃で5時間攪拌しつつ、オートクレーブ上部の外側に巻き付けたコイルに80℃の冷媒を流し冷却した。その後、昇温して、液温260℃で3時間攪拌しつつ反応を進め、次に降温させると共にオートクレーブ上部の冷却を止めた。オートクレーブ上部を冷却中、液温が下がらないように一定に保持した。

【0042】その後、更に室温まで冷却して重合スラリー(S1)を得た。

【0043】該重合スラリー(S1)の一部(4kg)を濾過した後、得られた濾過ケーキを未使用のNMP(2kg)中にスラリー化した。次いで、120℃で30分間攪拌し、濾過してNMPを除去し、次に濾過ケ-

キを約80℃の温水(重量で濾過ケーキの約2倍)中に投入して、約30分間十分に攪拌した後、濾過した。この水洗浄及び濾過の操作を7回繰り返した。その後、得られた濾過ケーキを120℃で6時間熱風循環乾燥機中で乾燥して白色粉末状のPPSを得た。得られたPPS(P-1)の V_1 は1250ボイズであった。

【0044】

【実施例2】重合実施例1で得た重合スラリー(S1)の一部(4kg)を濾過した後、得られた濾過ケーキを未使用のNMP(2kg)中にスラリー化した。次いで、120℃で30分間攪拌し、濾過してNMPを除去し、次に濾過ケーキを約80℃の温水(重量で濾過ケーキの約2倍)中に投入して、約30分間十分に攪拌した後、濾過した。この水洗浄及び濾過の操作を2回繰り返した。得られた濾過ケーキを純水中にスラリー化した後、該スラリーに酢酸を加えてpH5.0に調節して15分間攪拌を行い酸処理を施した。酸処理後、再び水洗浄を4回繰り返した。次に、得られた濾過ケーキを120℃で6時間熱風循環乾燥機中で乾燥して白色粉末状のPPSを得た。得られたPPS(P-2)の V_1 は1110ボイズであった。

【0045】

【比較例1】未使用のNMPによる洗浄を行わなかった以外は、実施例1と同じく実施した。得られたPPS(P-3)の V_1 は1080ボイズであった。

【0046】

【比較例2】実施例1で得た重合スラリー(S1)の一部(4kg)を濾過した後、そのケーキをエバポレーターで10torrの減圧下、200℃の油浴中でNMPが留出しなくなるまで、約1時間乾燥した。その後冷却し、約80℃の温水(重量で濾過ケーキの約2倍)中に投入して、約30分間十分に攪拌した後、濾過した。この水洗浄及び濾過の操作を7回繰り返した。その後、該濾過ケーキを120℃で6時間熱風循環乾燥機中で乾燥し、茶褐色粉末状の製品を得た。得られたPPS(P-4)の V_1 は1380ボイズであった。

【0047】

【比較例3】重合助剤として酢酸ナトリウム三水塩8.0kgを添加し、p-DCB22.612kgを仕込み、かつオートクレーブ上部の冷却を実施しなかった以外は重合実施例1と同一の条件で実施した。得られたPPS(P-5)の V_1 は1470ボイズであった。

【0048】以上の実施例及び比較例で製造した各PPSの性状を表1に示す。ここで、P-2(実施例2)については、エポキシ系シランカップリング剤の添加量及び種類を変えて増粘率を測定した。

【0049】

【表1】

表 1

P P S 種類	P - 1	P - 2	P - 2	P - 2	P - 3	P - 4	P - 5
塩化メチレン抽出量 (重量%)	0.47	0.51	0.51	0.51	1.22	1.15	0.48
- S X 基 ($\mu\text{mol/g}$)	21	22	22	22	24	23	12
熔融粘度 V_g	1250	1110	1110	1110	1080	1380	1470
増粘率 α (%)	233	308	878	359	51	47	63
P P S (重量部)	100	100	100	100	100	100	100
エポキシ系シランカップリング剤 (重量部)	0.5	0.5	0.8	0.5 ^{*1}	0.5	0.5	0.5

* 1 : エポキシ系シランカップリング剤として、 β - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)

エチルトリメトキシシランを使用したもの

P - 1 及び 2 は、いずれも本発明の P P S である。エポキシ系シランカップリング剤の添加量が 0.5 重量部で、いずれも高い増粘率を示した。P - 2 について、エポキシ系シランカップリング剤の添加量を 0.8 重量部に増加したものは、更に高い増粘率を示した。このように、本発明の P P S がエポキシ系シランカップリング剤との高い反応性を持つことが分かった。また、P - 2 については、エポキシ系シランカップリング剤の種類を変えたものについても増粘率を測定した。各カップリング剤において、高い増粘率を示した。

【0050】一方、P - 3 は、未使用の NMP による洗浄を行わずに製造したものである。塩化メチレン抽出量が多く、増粘率は著しく低い。P - 4 は、未使用の NMP による洗浄をせず、NMP の加熱乾燥、次に水洗浄を実施して製造したものである。塩化メチレン抽出量が多く、増粘率は著しく低い。P - 5 は、オートクレーブ上部の冷却を実施せず製造したものである。得られた P P S の - S X 基量が少なく、増粘率は著しく低い。

【0051】

* 【実施例 3 ~ 6 及び比較例 4 ~ 7】表 2 に示す量 (重量部) の各 P P S、ガラスファイバー (CS 3 J - 96 1 S、商標、日東紡績株式会社製) 及びエポキシ系シランカップリング剤を混合した後、20mmφ の二軸異方向回転押出機を使用して、バレル設定温度 320℃ で混練し押出してペレットを作成した。得られたペレットからシリンドー設定温度 320℃、金型温度 130℃ の条件にて射出成形して試験片を作成し、評価試験に供した。

【0052】ここで、実施例 3 ~ 5 及び比較例 4 ~ 6 で使用したエポキシ系シランカップリング剤は、 γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (A187、商標、日本ユニカー株式会社製) であり、実施例 6 で使用したエポキシ系シランカップリング剤は、 β - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン (A186、商標、日本ユニカー株式会社製) である。

【0053】以上の結果を表 2 に示す。

【0054】

* 30 【表 2】

表 2

成形物性状	実施例				比較例			
	3	4	5	6	4	5	6	7
P P S 種類	P-1	P-2	P-2	P-2	P-3	P-4	P-5	P-1
P P S (重量部)	60	60	60	60	60	60	60	80
ガラスファイバー (重量部)	40	40	40	40	40	40	40	40
エポキシ系シランカップリング剤 (重量部)	0.5	0.5	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	0
衝撃強度 ($\text{kgf} \cdot \text{cm}/\text{cm}$)	65	70	72	71	50	48	52	47
引張強度 (kgf/cm^2)	1920	1980	1990	1970	1730	1750	1700	1680
引張破断伸度 (%)	2.2	2.4	2.5	2.5	1.3	1.4	1.5	1.2

実施例 3 ~ 6 は、本発明の樹脂組成物である。その成形物は、いずれも高い衝撃強度、引張強度及び引張破断伸度を示した。

【0055】一方、比較例 4 ~ 6 は、夫々上記比較例 1 ~ 3 で製造した P P S を使用した樹脂組成物である。その成形物はいずれも、衝撃強度、引張強度及び引張破断伸度において実施例 3 ~ 6 のものより劣っていた。比較例 7 の樹脂組成物は、本発明の P P S (P - 1) を用い

て、エポキシ系シランカップリング剤を添加しなかったものである。実施例 3 と比べて、衝撃強度、引張強度及び引張破断伸度は劣っていた。

【0056】

【発明の効果】本発明は、高価な重合助剤を必要とせず、従って安価であり、かつエポキシ系シランカップリング剤との反応性に富み、従って該剤の少量の添加で衝撃強度等の機械的強度の十分な向上を達成し得る、新規

(8)

特開平8-253587

13

なPASを提供する。

14